

Printing inks and paints containing polyvinylbutyral based on partially saponified polyvinylalcohol

Patent Number: ☐ EP0950696, A3

Publication date: 1999-10-20

Inventor(s): FUSS ROBERT DR (DE); WEHNER SUSANNE (DE); SCHINDLER HERMANN DR (DE)

Applicant(s): CLARIANT GMBH (DE)

Requested Patent: ☐ JP11349889

Application Number: EP19990106766 19990403

Priority Number(s): DE19981016722 19980416

IPC Classification: C09D11/10; C09D129/14

EC Classification: C09D11/10F, C09D129/14

Equivalents: ☐ DE19816722, TW476778

Cited Documents: DE1545135; DE19641064; JP60044563

Abstract

Printing inks and lacquers (I) contain polyvinyl butyral having a degree of acetalization of 45-80 mol. %, prepared from polyvinyl alcohols having a degree of hydrolysis of 70-96 mol. %.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349889

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 9 D 129/14

11/10

識別記号

F I

C 0 9 D 129/14

11/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-108489

(22) 出願日 平成11年(1999) 4 月15日

(31) 優先権主張番号 1 9 8 1 6 7 2 2 : 9

(32) 優先日 1998年 4 月16日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 597109656

クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ

シユレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国、65929 フランクフル

ト・アム・マイン、ブリュニングストラ

ーセ、50

(72) 発明者 ローベルト・フッス

ドイツ連邦共和国、65835 リーデルバッ

ハ、プラタネンヴェーク、32

(72) 発明者 スーザンネ・ヴェーナー

ドイツ連邦共和国、65606 フィルマール、

フエルトストラーセ、23

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 部分的に加水分解されたポリビニルアルコールに基づくポリビニルブチラールを含む印刷インキ及び塗料

(57) 【要約】

【課題】 高顔料含有率を有する顔料ペースト及びこれから調製される低粘度印刷インキ、並びにハイソリッド塗料を提供すること。

【解決手段】 印刷インキ及び塗料の成分として、70～96mol %の範囲の加水分解度を持つポリビニルアルコールから製造された、45～80mol %のアセタール化度を有するポリビニルブチラールを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 70～96mol %の範囲の加水分解度を持つポリビニルアルコールから製造された、45～80mol %のアセタール化度を有するポリビニルブチラールを含む印刷インキまたは塗料。

【請求項2】 ポリビニルブチラールのアセタール化度が60～80mol %である、請求項1に記載のインキまたは塗料。

【請求項3】 使用するポリビニルアルコールの加水分解度が75～90mol %である、請求項1または2に記載のインキまたは塗料。

【請求項4】 使用するポリビニルアルコールが200～3500の範囲の重合度を有する、請求項1～3のいずれか一つに記載のインキまたは塗料。

【請求項5】 ポリビニルブチラール含有率が1～25重量%の範囲である、請求項1～4のいずれか一つに記載のインキまたは塗料。

【発明の詳細な説明】本発明は、1998年4月16日に出願された、優先権主張の基となるドイツ特許出願第198 16 722.9号明細書に記載されている。この出願明細書の内容は、引用によってここに組み入れられ全て掲載されたものとする。

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、部分的に加水分解されたポリビニルアルコールから製造されたポリビニルブチラールをバインダーとして含む印刷インキ及び塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリビニルブチラールを塗料及び印刷インキのためのバインダーとして使用することは公知である。

【0003】塗料の分野において、ポリビニルブチラールは、例えば、自走車用の塗替料、焼付けエナメル、ショッププライマー、ウォッシュプライマー及び粘着剤ラッカー、並びにタール及びニコチン上の絶縁コート、及びプラスチック用の塗料、ニトロセルロースラッカー及びペーパーワニス中に使用される。これらの応用分野のユーザーは、ハイソリッド調合物について、これを用いた場合、溶剤の量を減らすことができるという点に利点を見出している。

【0004】包装材をプリントするには、低溶液粘度を持つポリビニルブチラールが使用される。その組成物は、消費者健康保護及び獣医学の連邦協会(Bundesinstitut fuer gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinaermedizin (BgVV))のレコメンデーションXLに及びFDA §175.300 に準ずるため、これを用いて調製された印刷インキは食品の包装材をプリントするのに使用することができる。この印刷インキは、有機質基体及び無機質基体に良好な粘着性を持つために、ポリオレフィンフィルム、金属箔、セルロースアセテートフィル

ム、ポリアミドフィルム及びポリスチレンフィルムをプリントするのに適している。その良好な粘着性に基づいて、低溶液粘度のポリビニルブチラールは、中間層(interlayer)のプリントにも使用される。必要に応じて、難しい基体に対する粘着性を、粘着促進剤の添加により向上することができる。印刷インキの特徴には、弱い溶剤保持力、良好な流動性、及び水及び低温に対する高い耐性などもある。使用されるポリビニルブチラールはアルコール中に容易に溶解してエクステンダー樹脂及び添加剤と幅広い相容性を持つ。

【0005】しかし、完全に加水分解されたポリビニルアルコールに基づく、これまで使用されてきたポリビニルブチラールには、得られる印刷インキの固体含有率が比較的低いという欠点がある。ポリビニルブチラールの製造法は、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第0 174 479号及びドイツ特許出願公開第35 26 314号に記載されている。そのポリビニルブチラール溶液に顔料を添加すると粘度が高まり、印刷インキの過度に高い粘度及び／または不安定性のために、より高い顔料含有率に対する要望を満たすことができない。

【0006】それゆえ、ますます高速で運転される印刷機に対する要望のために、所望の印刷粘度(printing viscosity)において高い顔料含有率を有しかつ膜厚が薄い場合でも色の強いプリントを与える製品が必要とされていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題の一つは、高程度に顔料着色された顔料ペースト及びこれから調製される低粘度印刷インキ、並びにハイソリッド塗料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、この課題は、部分的に加水分解されたポリビニルアルコールに基づくポリビニルブチラールを含む印刷インキ及び塗料によって達成される。

【0009】それゆえ、本発明は、70～96mol %の範囲の加水分解度を持つポリビニルアルコールから製造された、45～80mol %のアセタール化度を有するポリビニルブチラールを含む印刷インキ及び塗料を提供する。

【0010】このポリビニルブチラールのアセタール化度は好ましくは60～80mol %の間であり、そして使用されるポリビニルアルコールの加水分解度は好ましくは75～90mol %の間である。

【0011】使用されるポリビニルアルコールは、好ましくは200～3500、特に好ましくは250～1000、とりわけ270～600の間の重合度を有する。

【0012】本発明に従い使用されるポリビニルブチラールは、当業者に公知の如何なる方法でも製造することができる。

【0013】意図される用途に依存して、印刷インキま

たは塗料のポリビニルブチラール含有率は広い範囲内で変動することができるが、好ましくは1〜25重量%の間である。

【0014】このような調合物中において、上記ポリビニルブチラールは、単独のバインダーとしてあるいはエクステンダー樹脂及び助剤と組み合わせて使用することができる。このポリビニルブチラールは、単に印刷インキ用の添加剤としても使用することができる。

【0015】顔料着色のための顔料としては、印刷インキの分野で公知のあらゆる有機及び無機顔料が適している。

【0016】本明細書において部分的に加水分解されたポリビニルアルコールとは、70〜96mol %、好ましくは70〜90mol %の範囲の加水分解度を持つポリビニルアルコールを意味する。

【0017】驚くべきことに、部分的に加水分解されたポリビニルアルコールから製造されたポリビニルブチラール溶液に一種またはそれ以上の顔料を添加し、次いで生じた顔料ペーストを混練した後、その粘度は、使用したバインダーの粘度から予測されるであろうものよりもかなり低いことが見出された。完全に加水分解されたポリビニルアルコールに基づくポリビニルブチラールを含む顔料ペーストはこのような性質を示さない。

【0018】それゆえ、印刷粘度への希釈を、かなり少ないワニスまたは溶剤を用いて行うことができ、そのため印刷インキが、顔料をかなりより多い量で含み得る。その結果、粘度を変えずに顔料着色の程度を高くするという要望または顔料着色の程度を変えずに粘度をより低くするという要望を満たすことができる。

【0019】部分的に加水分解されたポリビニルアルコールから製造される該ポリビニルブチラールは、その良好な流動性及び良好な顔料湿潤性に基づき、高程度に顔料着色された印刷インキ及びハイソリッド塗料の調製にばかりでなく、顔料製剤 (pigment preparation) の調製にも極めて適している。

【0020】以下に、具体的な態様を示すことによって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0021】

【実施例】ポリビニルブチラールの製造：

例1：360の重合度及び88mol %の加水分解度を有するポリビニルアルコール540 gを水6600ml中に溶解する。ブチルアルデヒド269 gを導入しそして、20%濃度塩酸溶液1090mlを計量添加しながら、反応を0℃で開始する。塩酸の計量添加が終了したら、その反応溶液を3時間で30℃にまで加温しそしてこの温度で更に2時間維持する。析出する粒状物を汙別しそして水で念入りに洗浄する。中和／アルカリ性化を行うために、10%濃度水酸化ナトリウム溶液350mlを得られた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温する。水で洗浄することに

よって過剰のアルカリを除去する。その後、生成物を乾燥する。得られたポリビニルブチラールは13.5%の残留アセテート含有率及び18mol %の残留ポリビニルアルコール含有率を有する。DIN53015に準ずるヘプラー粘度は、エタノール中10%濃度溶液の場合は13.5 mPasであり、酢酸エチル中10%濃度溶液の場合は8.52 mPasである。

例2：630の重合度及び88mol %の加水分解度を有するポリビニルアルコール540 gを水6600ml中に溶解する。ブチルアルデヒド262 gを導入しそして、20%濃度塩酸溶液1090mlを計量添加しながら、反応を0℃で開始する。塩酸の計量添加が終了したら、その反応溶液を4時間で30℃まで加温しそしてこの温度で1時間維持する。析出する粒状物を汉別しそして水で十分に洗浄する。中和／アルカリ性化を行うために、10%濃度水酸化ナトリウム溶液250mlを生じた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温する。水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去する。その後、生成物を乾燥する。得られたポリビニルブチラールは、15.5%の残留アセテート含有率及び19mol %の残留ポリビニルアルコール含有率を有する。DIN53015に準ずるヘプラー粘度は、エタノール中10%濃度溶液の場合は26.9mPasであり、そして酢酸エチル中10%濃度溶液の場合は23.45mPasである。

例3：270の重合度及び84mol %の加水分解度を有するポリビニルアルコール540 gを水6600ml中に溶解する。ブチルアルデヒド262 gを導入しそして、20%濃度塩酸溶液1091mlを計量添加しながら、反応を0℃で開始する。塩酸の計量添加が終了したら、その反応溶液を4時間で30℃にまで加温しそしてこの温度で1時間維持する。析出する粒状物を汉別しそして水で十分に洗浄する。中和／アルカリ性化を行うために、10%濃度水酸化ナトリウム溶液400mlを、生じた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温する。水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去する。その後、生成物を乾燥する。得られたポリビニルブチラールは19.4%の残留アセテート含有率及び16.8mol %の残留ポリビニルアルコール含有率を有する。DIN53015に準ずるヘプラー粘度は、エタノール中10%濃度溶液の場合は10.77mPasであり、そして酢酸エチル中10%濃度溶液の場合は5.75mPasである。

例4：570の重合度及び87mol %の加水分解度を有するポリビニルアルコール540 gを水6600ml中に溶解する。ブチルアルデヒド289 gを導入しそして、20%濃度塩酸溶液1091mlを計量添加しながら、反応を0℃で開始する。塩酸の計量添加が終了したら、その反応溶液を4時間で30℃にまで加温しそしてこの温度で1時間維持する。析出する粒状物を汉別しそして水で十分に洗浄する。中和／アルカリ性化を行うために、10%濃度水酸化ナトリウム溶液250mlを、生じた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温する。水で洗浄することに

よって過剰のアルカリを除去する。その後、生成物を乾燥する。得られたポリビニルブチラールは、14.2%の残留アセテート含有率及び17.5mol %の残留ポリビニルアルコール含有率を有する。DIN53015に準ずるヘプラー粘度は、エタノール中10%濃度溶液の場合は15mPasであり、そして酢酸エチル中10%濃度溶液の場合は9.65mPasである。

例5: 420 の重合度及び85mol %の加水分解度を有するポリビニルアルコール3000gを水37,000ml中に溶解する。1450gのブチルアルデヒド及び酸化防止剤を導入しそして、20%濃度塩酸溶液6061mlを計量添加しながら、反応を-1℃で開始する。塩酸の計量添加が終了したら、その反応溶液を4時間で30℃にまで加温しそしてこの温度で1時間維持する。析出する粒状物を汙別しそして水で十分に洗浄する。中和/アルカリ性化を行うために、10%濃度水酸化ナトリウム溶液1500mlを、生じた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温する。水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去する。その後、生成物を乾燥する。得られたポリビニルブチラールは、17%の残留アセテート含有率及び18.2mol %の残留ポリビニルアルコール含有率を有する。DIN53015に準ずるヘプラー粘度は、エタノール中10%濃度溶液の場合は15.51mPasであり、そして酢酸エチル中10%濃度溶液の場合は9.94mPasである。

比較例: 400 の重合度及び98mol %の加水分解度を有するポリビニルアルコール3000gを水37,000ml中に溶解する。1760gのブチルアルデヒド及び酸化防止剤を導入し

そして、20%濃度塩酸溶液4800mlを計量添加しながら、反応を2℃で開始する。塩酸の計量添加が終了したら、その反応溶液を3時間で40℃にまで加温しそしてこの温度で更に2時間維持する。析出する粒状物を汙別しそして水で十分に洗浄する。中和/アルカリ性化を行うために、10%濃度水酸化ナトリウム溶液2000mlを、生じた生成物懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温する。水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去する。その後、生成物を乾燥する。得られたポリビニルブチラールは、2%の残留アセテート含有率及び19.3mol %の残留ポリビニルアルコール含有率を有する。DIN53015に準ずるヘプラー粘度は、エタノール中10%濃度溶液の場合に25mPasである。

顔料濃厚物の調製: 例1～5及び比較例のポリビニルブチラールからエタノール溶液を調製し、そしてこれらの溶液の流出時間をDIN 4カップ (DIN53211/23℃) で測定する。その結果を以下の表1にまとめる。

【0022】例1～5の溶液及び比較例の溶液を、DIN 4カップ (DIN53211/23℃) で20秒の流出時間に調節しそしてこれらの溶液それぞれ400gに100gのHostaperm Blue B 2 Gを添加する。これらの混合物を均質化しそしてガラスビーズを用いて30分間、冷却しながら練磨する。篩を用いてそのミルベースをビーズから分離する。その後、流出時間を6mmカップで測定する (DIN53211/23℃)。その結果を表2にまとめる。

【0023】

【表1】

表1

	流出時間[秒]			
	25 %	22.5 %	20 %	17.5 %
例1	80	53	35	24
例2	221	130	78	44
例3	45	31	23	19
例4	181	111	67	40
例5	79	51	33	23
比較例	115	71	44	29

【0024】

【表2】

表2

	流出時間[秒]
例1	14
例2	14
例3	17
例4	15
例5	14
比較例	30

表2から示される通り、例1～5の分散体は、比較例の

ものよりもかなり粘度が低い。ワニスを用いて、これらの分散体を次いで同じ印刷粘度に調製する。例1～5のものは粘度が低いために、その顔料濃厚物は、かなりより少ないワニス（または溶剤）を用いるのみで印刷粘度

にまで希釈でき、そのためその印刷インキは、顔料をかなりより多い量で含む。その結果を表3に記す。

【0025】

【表3】

表3

	顔料含有率[%]
例1	8
例2	10
例3	7
例4	10
例5	8
比較例	4

接着剤用プライマーの調製

以下の表に記載のように幾つかの典型的な接着剤用プライマーを調製する。市販のポリビニルブチラール及び本発明による材料を、他の点では同じ調合物中に使用した。得られた流出時間から、本発明の材料のより有利な挙動は明らかである。一定の調合物において、流出時間

を10%低減することができ、このことは従来技術に対する顕著な改善を示している。市販のポリビニルブチラール及び新規ポリビニルブチラールに基づく接着剤用プライマー：

【0026】

【表4】

処方：

	C1	2	C3	4
低粘度 PVB, 20%溶液*	40.00		29.20	
新規 PVB, 20%溶液*		40.00		29.20
Phenodur PR 263 70%供給型			8.50	8.50
Beckopox EM 460 60%	13.40	13.40		
Beckopox EP 301 50%**			8.50	8.50
Talkum IT extra (タルク)	8.00	8.00	8.00	8.00
Heucophos ZPO	8.00	8.00	8.00	8.00
Bayferrox 120 M	4.80	4.80	4.80	4.80
Wacker HDK-H 15 10%ペースト***	3.20	3.20	3.20	3.20
シンナー****	8.82	8.82	9.20	9.20
85%燐酸 1:3 ブタノール中	3.20	3.20	3.20	3.20
合計：	89.42	89.42	82.80	82.60
バインダー固形物	16.04	16.04	16.04	16.04
顔料	20.80	20.80	20.80	20.80
固形物含有率	41.20%	41.20%	44.60%	44.60%
粘度 DIN4mm カップ；23℃	49 秒	45 秒	64 秒	50 秒

* 市販 PVB または新規 PVB / 20% 溶液
20%ポリビニルブチラール

16%ブタノール
64%キシレン

**Beckopox EP 301 50%
50%Beckopox EP 301 (固体)
25%キシレン
25%Solvenon PM

*** Wacker HDK-H 15 10%ペースト
85%キシレン

10%Wacker HDK-H 15
5%Additol XI 270

**** シンナー
30%ブタノール
30%Solvenon PM
40%キシレン

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルマン・シンドラー
ドイツ連邦共和国、65817 エッブシュタ
イン、ロッセルトブリック、33